

Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2004

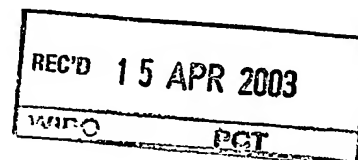
PCT/EP 03 / 027 40

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**  
10.11.197

EPO - Munich  
69

17. März 2003

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 16 997.7

**Anmeldetag:**

16. April 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und deren Salze

**IPC:**

C 07 F, B 01 J, B 01 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Februar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Weihmayr**

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung**

**64271 D a r m s t a d t**

**Verfahren zur Herstellung von  
Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und deren Salze**

## Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und deren Salze

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von

- 5 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium und das Erhitzen des so erhaltenen Reaktionsgemisches. Die Erfindung betrifft auch Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sowie  
10 deren Verwendungen.

- Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sind seit langem bekannt und eignen sich zur Herstellung verschiedener Chemikalien, wie beispielsweise entsprechender Methylester, die starke Methylierungsreagenzien darstellen (N. V. Pavlenko et al., Zh. Obshch. Khim., 59, Nr. 3 (1989), Seiten 534-537).  
15

- Die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und ihre entsprechenden Salze finden ferner Verwendung aufgrund ihrer oberflächenaktiven Wirkung (DE-OS 22 33 941; N.N. Kalibabchuk et al., Teor. Eksp. Khim., 11, Nr. 6 (1975), Seiten 838-841; N.N. Kalibabchuk et al., Ukr. Khim. Zh., 44, Nr. 1 (1978), Seiten 67-70)  
20 sowie in Brennstoffzellen (T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131).

- Das Lithiumsalz der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure ist ein vielversprechender Kandidat für die Verwendung als Leitsalz in  
25 Lithiumbatterien (F. Kita et al., Proc. Electrochem. Soc., 99-25, (2000), Seiten 480-484; F. Kita et al., J. Power Sources, 90, Nr. 1 (2000), Seiten 27-32).

- Die Herstellung von Bis(trifluormethyl)phosphinsäure gelingt durch die Hydrolyse von schwer zugänglichem Bis(trifluormethyl)phosphortrichlorid (H. J. Emeleus et al., J. Chem. Soc. (1955), Seiten 563-574). Die höheren  
30 Homologen der Bis(trifluormethyl)phosphinsäure wurden aus den

entsprechenden Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen gewonnen (V. Ya. Semenii et al., U.S.S.R.-Patent 498,311).

- 5 In der Literatur sind im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bekannt.

- 10 Gemäß dem ersten Verfahren erfolgt in einem ersten Schritt die Umsetzung eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans mit Hexamethyldisiloxan zu dem entsprechenden Phosphinoxid. In einem zweiten Schritt folgt dann die Hydrolyse zu der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß die Temperatur während der Hydrolyse sehr exakt kontrolliert und geregelt werden muß und üblicherweise nur geringste Mengen der gewünschten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure erhalten werden (T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131; 15 U.S.S.R.-Patent, 498,311; Seiten 57-61; T. Mahmood et al., Inorganic Chemistry, 27 (1988), Seiten 2913-2916).

- 20 Als weiteres Verfahren ist die direkte Hydrolyse von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen zu Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bekannt (T. Mahmood et al, Inorganic Chemistry, 27 (1988), Seiten 2913-2916). Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß die Hydrolyse aufgrund der sehr schlechten Mischbarkeit der Phosphorane mit Wasser, insbesondere der Phosphorane mit langen Alkylketten, nur sehr langsam abläuft und üblicherweise zu sehr komplexen Produktgemischen führt.

25

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren in hoher 30 Reinheit erhalten werden. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von Salzen der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren.

Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gelöst, welches zumindest die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

5

a) Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium, und

10

b) Erhitzen des gemäß a) erhaltenen Reaktionsgemisches.

Die Herstellung der Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane und Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

15

Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden

20

hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehr Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen und/oder zwei oder mehr Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranen in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen. Vorzugsweise kommt jeweils nur ein Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder ein Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz.

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt wenigstens ein Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder wenigstens ein Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran der allgemeinen Formel I



I

mit  $1 \leq n \leq 8$ , vorzugsweise  $1 \leq n \leq 4$  und m jeweils =2 oder 3 zum Einsatz.

10 Besonders bevorzugte Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranverbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran.

15 Als besonders bevorzugte Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranverbindung kann Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen.

Die Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in  
20 einem geeigneten Reaktionsmedium erfolgt bevorzugt gemäß einem Verfahren, wie es in der DE 101 30 940.6 beschrieben ist. Die entsprechende Beschreibung wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung.

25 Das Reaktionsmedium kann jedes beliebige dem Fachmann bekannte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch sein. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel Wasser oder ein Lösungsmittelgemisch auf Basis von Wasser.

Die Temperatur für das Erhitzen des gemäß Verfahrensschritt a) erhaltenen  
30 Reaktionsgemisches im Verfahrensschritt b) beträgt bevorzugt

Raumtemperatur bis 150 °C, besonders bevorzugt 100 °C bis 145 °C und ganz besonders bevorzugt 135 bis 140 °C.

- 5 Vorzugsweise wird das nach Verfahrensschritt a) erhaltene Reaktionsgemisch gemäß Verfahrensschritt b) für 1 bis 150 Stunden, besonders bevorzugt für 10 bis 25 Stunden und ganz besonders bevorzugt für 18 bis 22 Stunden erhitzt.

- 10 Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein während des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b) erneut etwas von dem gleichen oder einem anderen Reaktionsmedium zu der Reaktionsmischung zu geben.

- 15 Um die Hydrolyse zu beschleunigen, kann man das gemäß Verfahrensschritt a) erhaltene Reaktionsgemisch bevorzugt auch in einer geschlossenen, druckdichten Vorrichtung, wie z.B. einem Autoklaven bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 140 °C bis 200 °C erhitzen.

- 20 Neben den gewünschten Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren werden nach der Umsetzung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren als weitere Reaktionsprodukte Fluorwasserstoff und jeweils das entsprechende Monohydroperfluoralkan erhalten.

- Diese Reaktionsprodukte können nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren ggf. abgetrennt, ggf. aufgefangen und ggf. isoliert werden, beispielsweise durch Kondensation in geeigneten Kühlfallen.

- 25 Fluorwasserstoff und Monohydroperfluoralkane stellen selbst wertvolle chemische Rohstoffe dar, die einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden können. So ist es u.a. möglich, den Fluorwasserstoff aufzufangen und zu rezyklieren, so daß dieser für die Umsetzung gemäß Verfahrensschritt a) zur Verfügung steht.
- 30 Sofern erforderlich, kann sich an die Herstellung von Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Reinigung und

ggf. Isolierung dieser Verbindungen nach üblichen, dem Fachmann geläufigen Verfahren anschließen.

Vorzugsweise erfolgt die Reinigung durch Destillation, vorzugsweise unter vermindertem Druck bei erhöhten Temperaturen.

5

Die Isolierung der jeweiligen Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure kann bevorzugt durch die Neutralisation der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren erfolgen.

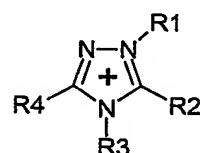
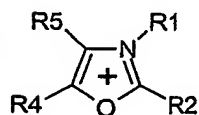
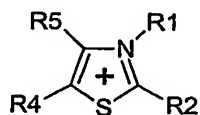
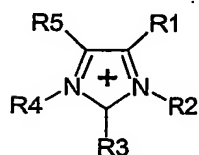
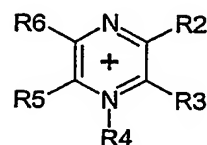
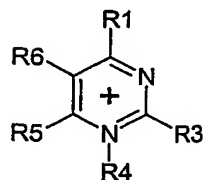
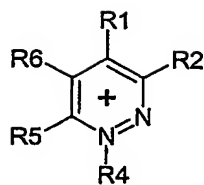
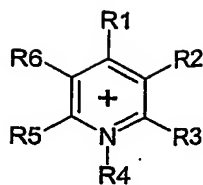
- 10 Die Darstellung der Salze aus der jeweiligen Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure erfolgt durch Umsetzung mit wenigstens einer üblichen, dem Fachmann bekannten Base, vorzugsweise in Lösung.

- 15 Zur Darstellung der Salze werden die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren mit Basen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide, Hydride, Amide, Carbonate, Phosphine oder Amine, neutralisiert.

- 20 Nach der Neutralisation wird das anfallende Salz, in dem Fachmann bekannter Weise, aufbereitet. Das Salz kann gewaschen und anschließend getrocknet werden.

- 25 Gegenstand der Anmeldung sind auch Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren, ausgewählt aus der Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze. Bevorzugt werden Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe





wobei  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- 5 - H,  
 - Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,  
 - Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 2n+1$  substituiert sein kann, dargestellt.

10

Überraschend wurde gefunden, daß diese Salze als ionische Flüssigkeiten, Phasen-Transfer-Katalysatoren oder Tenside verwendet werden können.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)-phosphinsäuren ermöglicht die einfache, kostengünstige und sichere Herstellung dieser Verbindungen in sehr guten Ausbeuten. Üblicherweise werden die Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren ohne weitere aufwendige

Reinigungsschritte in hoher Reinheit erhalten. Durch die Umsetzung mit Basen können Salze gewonnen werden, die bisher nicht verfügbar waren

Vorteilhaft ist ferner, daß die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren  
5 erhaltenen Nebenprodukte, nämlich Fluorwasserstoff und  
Monohydroperfluoralkane, selbst wertvolle Rohstoffe darstellen, die einer  
sinnvollen Nutzung zugeführt werden können. Hierdurch wird die  
Umweltbelastung bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren  
gering gehalten und die Kosten für das erfindungsgemäße Verfahren  
10 reduziert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese  
Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den  
allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

15

## Beispiele

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 NMR Spektrometer  
5 bei folgenden Frequenzen aufgenommen:

300,1 MHz  $^1\text{H}$

282,4 MHz für  $^{19}\text{F}$  und

121,5 MHz für  $^{31}\text{P}$ .

10

### Beispiel 1:

Synthese von Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

15 a)

Zu 2,93 g 40 % Gew.-iger Flusssäure (entsprechend 58,6 mmol HF) in einem FEP-(Fluorethylen-Polymer)-Kolben wurden 3,53 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 294 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt.

20 Anschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 25,03 g

(58,7 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , innerhalb von

3 Minuten zugegeben. Innerhalb von weiteren drei Minuten ging das Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran vollständig in Lösung und es wurde eine farblose, klare Lösung von  $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  in Wasser erhalten.

25

Die so erhaltene Lösung wurde weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 135 bis 140 °C für 14 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden weitere 4,83 g Wasser zu der Lösung gegeben und weitere 6 Stunden bei derselben Temperatur am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 24,81 g  
30 einer klaren Lösung erhalten.

In einer zwischengeschalteten Falle, die mit Trockeneis gekühlt wurde, wurden 3,95 g einer zweiphasigen Flüssigkeit aufgefangen. Diese Flüssigkeit enthielt 2,11 g  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ , 1,5 g HF und 0,34 g der Ausgangsverbindung Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

5

Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurde wäßrige Fluorwasserstoff-Lösung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, dabei wurden 15,13 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure gewonnen. Die Ausbeute betrug 86,5 %, bezogen auf das eingesetzte

10 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Zur weiteren Reinigung wurde die Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck bei 125 Pa destilliert. Der Siedepunkt betrug 63-64 °C.

15 Die so erhaltene Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

20 -80,55 s ( $\text{CF}_3$ ); -125,37 d ( $\text{CF}_2$ );  $J^2_{\text{P,F}} = 78,2$  Hz

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

12,71 br. s (OH)

25

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

-0,03 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 78,3$  Hz

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

5 Elementaranalyse:

Gefunden: C 15,76 %; H 0,40 %

Berechnet für  $((\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$ : C 15,91 %; H 0,33 %

b)

- 10 Zu 0,834 g einer 40-Gew.-%-igen, wässrigen Fluorwasserstoff-Säure (entsprechend 16,7 mmol HF) in einem FEP-Kolben wurden 2,50 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 166,5 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Abschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 7,11 g
- 15 (16,7 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , innerhalb von drei Minuten zugegeben. Innerhalb von weiteren drei Minuten ging das Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran vollständig in Lösung und es wurde eine farblose, klare Lösung von  $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  in Wasser erhalten. Die Reaktionsmischung wurde bei einer Ölbadtemperatur von 115 °C - 120 °C für
- 20 108 Stunden am Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 3,97 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 78,8 %, bezogen auf das eingesetzte
- 25 Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 1a genannten Signalen überein.

c)

2,59 g (56,2 mmol) Ethanol wurden in einem FEP-Gefäß mit einem Eisbad gekühlt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden zuerst 0,49 g (24,5 mmol) Fluorwasserstoff (HF) langsam zu dem Ethanol gegeben und innerhalb von drei weiteren Minuten 9,59 g (22,5 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ , zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Nach dem Auflösen des Phosphorans wurden 2,21 g (122,6 mmol) Wasser zu der Lösung gegeben und Reaktionsmischung wurden bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C für 144 Stunden am Rückfluß erhitzt (nach dem 44 Stunden wurden 2,1 g Wasser und nach 94 Stunden noch einmal 2,0 g Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben).

Zur Isolierung der Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden Ethanol-Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 5,21 g von nahezu reiner Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 76,6 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 1a angegebenen Signalen überein.

## Beispiel 2:

Synthese von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure  $(\text{n-C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

a)

Zu 4,07 g einer 40-Gew.-%-igen Flusssäure (entsprechend 81,4 mmol HF) in einem FEP-(Fluorethylen-Polymer)-Kolben wurden 4,25 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 371 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 51,42 g

(70,8 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran,  $(n-C_4F_9)_3PF_2$ , innerhalb von 10 Minuten zugegeben.

Die so erhaltene Lösung wurde weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur

- 5 gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 135 bis 140 °C für 11,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden weitere 5,00 g Wasser zu der Lösung gegeben und weitere 8,5 Stunden bei derselben Temperatur am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 46,47 g einer klaren Lösung erhalten.

- 10 In einer zwischengeschalteten Falle, die mit Trockeneis gekühlt wurde, wurden 15,03 g einer zweiphasigen Flüssigkeit aufgefangen. Diese Flüssigkeit enthielt 13,06 g  $n-C_4F_9H$  und 1,97 g HF (obere Phase).

Zur Isolierung der Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure wurde wäßrige

- 15 Fluorwasserstoff-Lösung aus dem Reaktionsgemisch bei einer Ölbadtemperatur von 145 °C abdestilliert, und 34,62 g nahezu reiner Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure als Feststoff gewonnen. Die Ausbeute betrug 97,4 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

- 20 Zur weiteren Reinigung wurde die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck bei 125 Pa destilliert. Der Siedepunkt betrug 124 °C. Beim Abkühlen erstarrt die so erhaltene Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure zu einem Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103-104 °C.

- 25 In der Literaturveröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 wird die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure als nichtflüchtige Flüssigkeit beschrieben, wobei es sich wahrscheinlich um eine hydratisierte Form dieser Verbindung handelt.

- 30 Die Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure wurde mittels  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)

-80,90 t (CF<sub>3</sub>); -120,50 br. s (CF<sub>2</sub>); -121,38 d (CF<sub>2</sub>); -125,58 m (CF<sub>2</sub>);

$J^2_{P,F} = 79,5$  Hz,  $J^4_{F,F} = 9,9$  Hz

5

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz TMS)

9,25 br. s (OH)

10 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

1,74 quin;  $J^2_{P,F} = 79,0$  Hz

15 Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

Elementaranalyse:

Gefunden: C 19,05 %; H 0,20 %

20 Berechnet für ((n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P(O)OH): C 19,14 %; H 0,20 %

b)

Zu 1,08 g einer 40-Gew.-%-igen, wässrigen Fluorwasserstoff-Säure (entsprechend 21,6 mmol HF) in einem FEP-Kolben wurden 1,45 g Wasser gegeben (entsprechend einer Gesamtmenge an Wasser in der Mischung von 116,1 mmol). Die so erhaltene Mischung wurde dann mit einem Eisbad gekühlt. Abschließend wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer 7,98 g (15,2 mmol) Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>3</sub>, innerhalb von 10 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 Stunden bei 30 Raumtemperatur gerührt und anschließend bei einer Ölbadtemperatur von 110°C für 35 Stunden am Rückfluß erhitzt (nach 17 Stunden wurden weitere



0,6 g Wasser und nach 25 Stunden weitere 1,2 g Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben). Zur Isolierung der Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure wurden Wasser-HF Lösung aus der Reaktionsmischung abdestilliert, wobei 6,34 g von nahezu reiner Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 83,2 %, bezogen auf das eingesetzte Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran. Das so erhaltene Produkt wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter Beispiel 2a genannten Signalen überein.

### Beispiel 3:

3,07 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden in  $50\text{ cm}^3$  Wasser mit 7,48 g einer 20 Gew.-%igen, wäßrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid neutralisiert. Anschließend wurde das Wasser abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (Badtemperatur) getrocknet. Es wurden 4,38 g weißer Feststoff von Tetraethylammonium-bis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von  $100\text{--}102\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

Das Tetraethylammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

$-80,23\text{ s (CF}_3\text{)}$ ;  $-124,90\text{ d (CF}_2\text{)}$ ;  $J^2_{\text{P,F}} = 64,8\text{ Hz}$

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz TMS)

1,36 tm (CH<sub>3</sub>); 3,48 q (CH<sub>2</sub>); J<sup>3</sup><sub>H,H</sub> = 7,3 Hz

5 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

0,28 quin, J<sup>2</sup><sub>P,F</sub> = 64,5 Hz

Elementaranalyse:

10 Gefunden: C 33,36 %; H 4,60 %; N 3,22 %

Berechnet für (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)ON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: C 33,42 %; H 4,67 %; N 3,25 %

#### Beispiel 4:

- 15 2,52 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,577 g Kaliumcarbonat neutralisiert. Anschließend wurde das Wasser verdampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C getrocknet. Es wurden 2,83 g weißer Feststoff von
- 20 Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure. Das Salz zersetzte sich bei einer Temperatur von 203-205 °C.

- Das Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:
- 25

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)

-80,40 m (CF<sub>3</sub>); -125,11 d (CF<sub>2</sub>); J<sup>2</sup><sub>P,F</sub>=67,4 Hz

30

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

0,73 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 67,2 \text{ Hz}$

5 Elementaranalyse:

Gefunden: C 14,6 %;

Berechnet für  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OK}$ : C 14,13 %

**Beispiel 5:**

10

4,00 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-phosphinsäure wurden in  $50 \text{ cm}^3$  Wasser mit 5,86 g einer 20 Gew.-%-igen wäßrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid neutralisiert. Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und bei vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von  $70^\circ\text{C}$  getrocknet wurde. Es wurden 4,93 g weißer Feststoff von Tetraethylammoniumbis-(n-nonafluorbutyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von  $99\text{-}100^\circ\text{C}$  erhalten. Die Ausbeute betrug 98 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorethyl)phosphinsäure.

20

Das Tetraethylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

25  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

-80,75 tt ( $\text{CF}_3$ ); -120,35 m ( $\text{CF}_2$ ); -121,17 dm ( $\text{CF}_2$ ); -125,30 m ( $\text{CF}_2$ );  $J^2_{\text{P,F}} = 65,0 \text{ Hz}$ ;  $J^4_{\text{F,F}} = 9,9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{F,F}} = 3,1 \text{ Hz}$

30

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

1,37 tm ( $\text{CH}_3$ ); 3,48 q ( $\text{CH}_2$ );  $J^3_{\text{H,H}} = 7,3 \text{ Hz}$

5  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

1,70 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 64,9 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

10 Gefunden: C 30,32 %; H 3,05 %, N 2,10

Berechnet für  $(\text{n-C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ : C 30,44 %; H 3,19 %, N 2,22

### Beispiel 6:

15 1,93 g (6,39 mmol) der gemäß Beispiel 1 hergestellten Bis(pentafluorethyl)-phosphinsäure wurden in  $50 \text{ cm}^3$  Wasser mit einer Lösung von 0,371 g (3,19 mmol) 1,6-Diaminohexan in  $15 \text{ cm}^3$  Wasser neutralisiert.

Das Wasser wurde abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von  $100^\circ\text{C}$

20 getrocknet. Es wurden 2,21 g weißer Feststoff von Hexamethylen-1,6-

Diammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat mit einem Schmelzpunkt von  $208\text{--}210^\circ\text{C}$  erhalten. Die Ausbeute betrug 96,1 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(pentafluorethyl)phosphinsäure.

25 Das Hexamethylen-1,6-Diammoniumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

30 (Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

-79,59 m ( $\text{CF}_3$ ); -124,66 ppm d ( $\text{CF}_2$ );  $J^2_{\text{P,F}} = 65,6 \text{ Hz}$

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

1,30 m ( $2\text{CH}_2$ ); 1,51 m ( $2\text{CH}_2$ ); 2,76 m ( $2\text{CH}_2$ ), 7,53 br. s ( $2\text{NH}_3^+$ )

5  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO- $\text{D}_6$ , Referenzsubstanz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

-2,15 quin;  $J_{\text{P,F}}^2 = 65,5 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

10 Gefunden: C 23,61 %; H 2,49 %, N: 4,07 %

Berechnet für  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_2^{2-} [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$  C 23,35 %; H 2,52 %; N 3,89 %

### Beispiel 7:

15

2,80 g (5,58 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-phosphinsäure wurden in  $50 \text{ cm}^3$  Wasser mit einer Lösung von 0,324 g (2,79 mmol) 1,6-Diaminohexan in  $15 \text{ cm}^3$  Wasser neutralisiert.

Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und unter

20 vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von  $100^\circ\text{C}$

getrocknet wurde. Es wurden 2,87 g weißer Feststoff von Hexamethylen-1,6-

Diammoniumbis(n-nonafluorbutyl)-phosphinat mit einem Schmelzpunkt

>  $250^\circ\text{C}$  erhalten. Die Ausbeute betrug 92 %, bezogen auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure.

25

Das Hexamethylen-1,6-Diammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

30

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO-D<sub>6</sub>, Referenz CCl<sub>3</sub>F)

-80,03 t (CF<sub>3</sub>); -120,46 m (CF<sub>2</sub>); -121,28 dm (CF<sub>2</sub>), -125,11 m (CF<sub>2</sub>),

$J^2_{P,F} = 65,6$  Hz,  $J^4_{F,F} = 9,5$  Hz

5

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO-D<sub>6</sub>, Referenz TMS)

1,29 m (2CH<sub>2</sub>); 1,51 m (2CH<sub>2</sub>); 2,76 m (2CH<sub>2</sub>), 7,61 br. s (2NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

10 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel DMSO-D<sub>6</sub>, Referenz 85 Gew.-%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

-0,76 quin;  $J^2_{P,F} = 65,5$  Hz

Elementaranalyse:

15 Gefunden: C 23,76 %; H 1,58 %; N 2,48 %

Berechnet für: [(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>P(O)O]<sub>2</sub><sup>2-</sup> [H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> C 25,59; H 1,62 %;  
N 2,50 %

### Beispiel 8:

20

2,23 g (4,44 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-nonafluorbutyl)-  
phosphinsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit einer Lösung von 1,20 g  
(4,45 mmol) Tri-n-Hexylamin in 20 cm<sup>3</sup> eines 1:1 (Vol/Vol) Wasser/Ethanol-  
Gemisches neutralisiert. Anschließend wurden 15 cm<sup>3</sup> Ethanol zugegeben und  
25 5 Minuten am Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich ein weißer  
Niederschlag, der abfiltriert und unter vermindertem Druck bei 120 Pa und  
einer Badtemperatur von 60 °C getrocknet wurde. Es wurden 3,22 g weißer  
Feststoff von Tri-n-Hexylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat mit einem  
30 Schmelzpunkt von 74-75 °C erhalten. Die Ausbeute betrug 93,9 %, bezogen  
auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure.

Das Tri-n-Hexylammoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

5  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ )

-80,82 tt ( $\text{CF}_3$ ); -120,36 m ( $\text{CF}_2$ ); -121,32 dm ( $\text{CF}_2$ ), -125,53 m ( $\text{CF}_2$ );

$J^2_{\text{P,F}} = 70,1 \text{ Hz}$ ;  $J^4_{\text{F,F}} = 9,9 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{F,F}} = 3,0 \text{ Hz}$

10  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz TMS)

0,89 m ( $3\text{CH}_2$ ); 1,35 m ( $9\text{CH}_2$ ); 1,82 m ( $3\text{CH}_2$ ); 3,21 m ( $2\text{CH}_2$ ); 9,62 br. s ( $\text{NH}^+$ )

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum;  $\delta$ , ppm:

15 (Lösungsmittel Aceton- $\text{D}_6$ , Referenz 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

1,76 quin;  $J^2_{\text{P,F}} = 70,1 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

Gefunden: C 40,51 %; H 5,20 %; N 1,80 %

20 Berechnet für  $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{P}(\text{O})\text{O}^- \text{ } ^+\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ : C 40,45 %; H 5,22%; N 1,82 %

**Beispiel 9:**

1,55 g (3,09 mmol) der gemäß Beispiel 2 hergestellten Bis(n-

25 nonafluorbutyl)phosphosinsäure werden in  $15 \text{ cm}^3$  Wasser mit einer Lösung von 1,20 g (3,09 mmol) Triphenyl-Benzylphosphoniumchlorid in  $30 \text{ cm}^3$  Wasser gemischt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und unter verminderten Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von  $60^\circ\text{C}$  getrocknet wird. Es werden 2,50 g weißer

30 Feststoff von Triphenyl-Benzylphosphoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat

mit einem Schmelzpunkt von 138-139 °C erhalten. Die Ausbeute beträgt 95,1 % auf die eingesetzte Bis(n-nonafluorbutyl)phosphinsäure.

- 5 Triphenylbenzylphosphoniumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat wird mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

$^{19}\text{F}$  NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel: Aceton- $\text{D}_6$  ; Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ):

- 10 -80.76 t ( $\text{CF}_3$ ); -120.36 m ( $\text{CF}_2$ ); -121.21 dm ( $\text{CF}_2$ ); -125.38 m ( $\text{CF}_2$ ) ;

$J^2_{\text{P,F}}=65.9$  Hz,  $J^4_{\text{F,F}}=9.9$  Hz.

$^1\text{H}$  NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

- 15 (Lösungsmittel: Aceton- $\text{D}_6$  ; Referenz: TMS):

5.22 d ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{PhCH}_2$ ) ; 7.11-7.17 m (2H,  $\text{PhCH}_2$ ) ; 7.19-7.27 m (2H,  $\text{PhCH}_2$ )  
7.30-7.37 m (1H,  $\text{PhCH}_2$ ) ; 7.72-7.87 m (12H, 3Ph) ; 7.91-7.99 m (3H, 3Ph)  
 $J^2_{\text{P,H}}=15.1$  Hz.

- 20  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum,  $\delta$ , ppm:

(Lösungsmittel: Aceton- $\text{D}_6$  ; Referenz: 85 Gew.-%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):

1.78 quin; 25.68 br.s ;  $J^2_{\text{P,F}}=65.8$  Hz.

- 25 Elementaranalyse:

Gefunden: C 46.10%; H 2.48%.

Berechnet für  $[(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^- [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}]^+$ : C 46.39 % ; H 2.60 %.

- 30 Beispiel 10:

Zu 4,05 g (11,9 mmol) der gemäß Beispiel 4 hergestellten Kalium-bis(pentafluoroethyl)phosphinat in 15  $\text{cm}^3$  Wasser wird unter ständigem



Rühren eine Lösung von 2,08 g (11,9 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloride in 3 cm<sup>3</sup> Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Hierbei bildete sich ein öliges Niederschlag. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter  
5 vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 60 °C für 1 Stunde getrocknet. Anschließend werden 10 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol zum Rückstand gegeben und ein weißer Niederschlag abfiltriert, der zwei Mal mit 5 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol gewaschen wird. Der Isopropylalkohol wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter  
10 vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 80 °C für 2 Stunden getrocknet.

Es werden 4.99 g einer öliges Flüssigkeit von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluoroethyl)phosphinat gewonnen. Die Ausbeute beträgt 95,4 % , bezogen auf das eingesetzte Kaliumbis(pentafluoroethyl)-  
15 phosphinat.

1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(pentafluoroethyl)phosphinat wurde mittels <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert:

<sup>19</sup>F NMR spectrum, ppm :

20 (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub> ; Referenz: CCl<sub>3</sub>F):  
-80,19 m (CF<sub>3</sub>) ; -124,93 d (CF<sub>2</sub>) ; J<sup>2</sup><sub>P,F</sub> = 66.9 Hz .

<sup>1</sup>H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub> ; Referenz: TMS):

25 0,93 t (3H, CH<sub>3</sub>) ; 1,33 tq (2H, CH<sub>2</sub>) ; 1,83 tt (2H, CH<sub>2</sub>) ; 3,87 s (3H, CH<sub>3</sub>) ; 4,17 t (2H, CH<sub>2</sub>) ; 7.48 dd (1H) ; 7.54 dd (1H) ; 8.99 s (1H) ; J<sup>3</sup><sub>H,H</sub> = 1.6 Hz ; J<sup>3</sup><sub>H,H</sub> = 7.3 Hz ; J<sup>3</sup><sub>H,H</sub> = 7.6 Hz.

<sup>31</sup>P NMR spectrum, ppm:

30 (Lösungsmittel: Acetonitril-D<sub>3</sub> ; Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  
-1.86 quin ; J<sup>2</sup><sub>P,F</sub> = 66.8 Hz.

## PATENTANSPRÜCHE

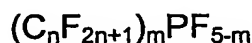
1. Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bzw. deren Salzen umfassend zumindest die folgenden Verfahrensschritte:

a) Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium, und

b) Erhitzen des gemäß a) erhaltenen Reaktionsgemisches.

2. Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren bzw. deren Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze durch anschließende Neutralisation dargestellt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran oder Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung der allgemeinen Formel I



eingesetzt wird, worin  $1 \leq n \leq 8$ , vorzugsweise  $1 \leq n \leq 4$  und m jeweils = 2 oder 3 bedeutet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Difluortris(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphoranverbindung Trifluorbis-(n-nonafluorbutyl)phosphoran eingesetzt wird.

5 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b) Raumtemperatur bis 150 °C, vorzugsweise 100 °C bis 145 °C, besonders bevorzugt 135 bis 140 °C, beträgt.

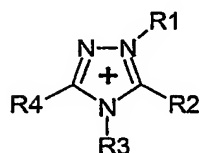
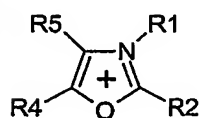
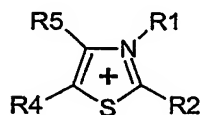
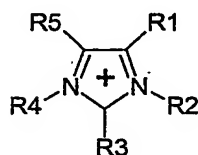
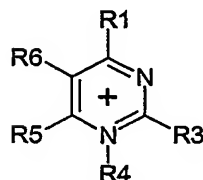
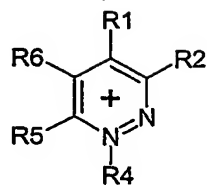
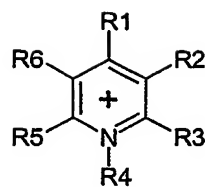
10 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Erhitzens gemäß Verfahrensschritt b) 1 bis 150 Stunden, vorzugsweise 10 bis 25 Stunden, besonders bevorzugt 18 bis 22 Stunden beträgt.

15 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmedium Wasser oder ein auf Wasser basierendes Gemisch ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung der Salze Basen, vorzugsweise Hydroxide, Oxide, Hydride, Amide, Carbonate, Phosphine oder Amine, verwendet werden.

20 10. Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren ausgewählt aus der Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, 25 Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze.

11. Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10, mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei  $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- 5 - H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 2n+1$  substituiert sein kann.

10

12. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10 oder 11 als ionische Flüssigkeiten.

13. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 10 oder 11 als Phasen-Transfer-Katalysator oder Tenside.

15

## **Z u s a m m e n f a s s u n g**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans oder wenigstens eines Trifluorbis(perfluoralkyl)phosphorans mit Fluorwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsmedium und das Erhitzen des so erhaltenen Reaktionsgemisches. Die Erfindung betrifft auch Salze der
- 10 Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren sowie deren Verwendungen.